

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05025635 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 02 . 93**

(51) Int. Cl.
C23C 14/58
C23C 14/06
C23C 14/16
// C21D 6/00
C22C 38/00
C22C 38/34

(21) Application number: **03091853**

(22) Date of filing: **23 . 04 . 91**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor: **HATTORI KENJI**
TARUYA YOSHIO

**(54) MANUFACTURE OF DRY TI SERIES PLATED
STAINLESS STEEL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture a dry Ti series plated stainless steel excellent in adhesion of a film and having high corrosion resistance bar a vapor phase deposition method.

CONSTITUTION: A ferritic stainless steel contg. 9.0 to 35.0% Cr, 0.1 to 5.0% Si, 0.01 to 2.00% Ti and $\leq 0.01\%$ S is used as a base metal. The surface of this base metal is vapor-deposited with a Ti film and a TiN film, or the lower layer is vapor-deposited with a Ti film and the upper layer with a TiN film. Or, the lower layer is

vapor-deposited with a Ti film and the upper layer with a TiN film in which the content of N is gradually increased from the side of the Ti film to the surface. After the vapor deposition, it is subjected to heat treatment of holding in the temp. range of 500 to 1150°C for ≈ 0.5 min in a nonoxidizing atmosphere with -15 to -55°C dew point. As for the thickness of the Ti film and TiN film, in the case of a Ti single layer, it is regulated to 0.03 to 15.0 μ m, in the case of a TiN single layer, it is regulated to 0.1 to 5.0 μ m and, in the case of two layers of Ti and TiN, that of the Ti film to 0.03 to 2.0 μ m and that of the TiN film to 0.1 to 5.0 μ m.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25635

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/58		8414-4K		
14/06		8414-4K		
14/16		8414-4K		
// C 2 1 D 6/00	1 0 2 E	9269-4K		
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z	7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-91853

(22)出願日 平成3年(1991)4月23日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 服部 憲治

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72)発明者 樽谷 芳男

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54)【発明の名称】 乾式Ti系めつきステンレス鋼材の製造方法

(57)【要約】

【目的】気相蒸着法で皮膜の密着性に優れた高耐食性の乾式Ti系めつきステンレス鋼材を製造する。

【構成】母材に、Cr: 9.0~35.0%、Si: 0.1~5.0%、Ti: 0.01~2.00%、S: 0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材を用いる。この母材表面にTi皮膜、TiN皮膜、または下層にTi皮膜、上層にTi皮膜を蒸着する。或いは下層にTi皮膜、上層にTi皮膜側から表面に向かいN量を漸増させたTiN皮膜を蒸着する。蒸着後は露点-15~-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500~1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を行う。Ti皮膜およびTiN皮膜の厚みは、Ti単層の場合は0.03~15.0μm厚、TiN単層の場合は0.1~5.0μm厚、TiとTiNの2層の場合は、Ti皮膜を0.03~2.0μm厚、TiN皮膜を0.1~5.0μm厚とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、Cr：9.0～35.0%、Si：0.1～5.0%、Ti：0.01～2.00%、S：0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.03～15.0 μm のTi皮膜を蒸着した後、露点-15～-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500～1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【請求項2】重量%で、Cr：9.0～35.0%、Si：0.1～5.0%、Ti：0.01～2.00%、S：0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.1～5.0 μm のTiN皮膜を蒸着した後、露点-15～-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500～1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【請求項3】重量%で、Cr：9.0～35.0%、Si：0.1～5.0%、Ti：0.01～2.00%、S：0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.03～2.0 μm のTi皮膜を蒸着し、更に、このTi皮膜の上に厚さ0.1～5.0 μm のTiN皮膜を蒸着した後、露点-15～-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500～1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【請求項4】重量%で、Cr：9.0～35.0%、Si：0.1～5.0%、Ti：0.01～2.00%、S：0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.03～2.0 μm のTi皮膜を蒸着し、更に、このTi皮膜の上に厚さ0.1～5.0 μm のTiN皮膜を、Ti皮膜側から表面に向かいTiN皮膜中のN量を漸増させながら蒸着した後、露点-15～-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500～1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする装飾用乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蒸着皮膜の密着性に優れた高耐食性の乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ステンレス鋼材はその表面に防食機能をもつ緻密な酸化物の不働態皮膜が存在するために耐食性材料として幅広く利用されている。また近年では嗜好の多様化および高級化が顕著となっており、ステンレス鋼材が高価格のために従来はあまり用いられていなかったような分野にまでその需要が拡がりつつある。

【0003】ステンレス鋼材は意匠性に富んだ美麗な金属光沢をもっていることから、通常はそのまま利用されることが多いが、近年ではイオンプレーティング法、真空蒸着法などのPVD法および化学気相蒸着法(CVD法)といったいわゆる気相蒸着法によってステンレス

鋼材の表面に他の物質、例えば耐食性のあるTiやTiNなどを蒸着することにより、付加価値を高めることが検討され始めている。

【0004】ところが、PVD法やCVD法などの気相蒸着法で作成したセラミック皮膜には通常多数の欠陥が存在しており、特に真空蒸着法、イオンプレーティング法といったPVD法は粒子がほぼ直線的に基板まで到達するためにチャンパー内の微細な塵、基板の凹凸、非金属介在物の露出、基板表面の汚れなどによって蒸着皮膜にはピンホール(ポア)が発生しやすく、このピンホールの存在のためにTiやTiN等の物質を蒸着しても、コーティングを施した材料の耐食性はさほど向上しないという問題がある。また、基板材料がステンレス鋼材の場合には、表面に存在する不働態皮膜により蒸着皮膜の密着性の弱さがしばしば問題となる。このため、ステンレス鋼材の表面に保護皮膜を蒸着する場合は、蒸着に先立ち、イオンボンバード処理等の前処理を行うのが普通であるが、工業的に利用される 1×10^{-5} Torr程度の真空炉はその残留ガスの主成分が H_2O であり、酸化性雰囲気であるため、蒸着開始までの間に再度ステンレス鋼材の表面に不働態皮膜が生成する。このため、ステンレス鋼材の場合にはイオンボンバード処理を施しても十分な密着性が得られていないのが実状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ステンレス鋼材の付加価値を高めるためにその表面に耐食性のある保護皮膜を蒸着したときの、ピンホールの存在により蒸着皮膜の耐食性が充分に発揮されないという問題点と、蒸着皮膜の密着性に劣るという問題点を解消することにある。即ち、本発明の目的は蒸着皮膜の密着性に優れた高耐食性の乾式Ti系めっきステンレス鋼材を製造することができる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】付加価値を付与する目的でTiやTiNを蒸着したステンレス鋼材の耐食性を高めるためには、ピンホールの発生を抑えるとともに蒸着皮膜の密着性を改善する必要がある。しかし、真空蒸着法、イオンプレーティング法といったPVD法によって作成した蒸着皮膜にピンホールが生じるのは如何ともしがたく、現在の技術ではこれを克服することは困難である。また、ステンレス鋼材の表面に存在する酸化膜に由来する部分的な蒸着皮膜の密着不良についても前処理の改善のみでは克服は困難である。ところが、本発明者らは、鋼中のCr、SiおよびTiの含有量を適正に調整したフェライト系ステンレス鋼材を母材に使用し、この表面にTi皮膜、TiN皮膜または下層にTi皮膜、上層にTiN皮膜を蒸着した後、露点を制御した炉内で特定の条件で熱処理を行うと、蒸着皮膜の密着性が著しく向上するとともに蒸着皮膜にピンホールが存在していても耐食性が損なわれることがないことを見出した。

【0007】上記知見に基づく本発明は、下記(I)～(V)の乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法を要旨とする。

【0008】(I)重量%で、Cr: 9.0~35.0%、Si: 0.1~5.0%、Ti: 0.01~2.00%、S: 0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.03~15.0 μ mのTi皮膜を蒸着した後、露点-15~-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500~1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【0009】(II)重量%で、Cr: 9.0~35.0%、Si: 0.1~5.0%、Ti: 0.01~2.00%、S: 0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.1~5.0 μ mのTiN皮膜を蒸着した後、露点-15~-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500~1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【0010】(III)重量%で、Cr: 9.0~35.0%、Si: 0.1~5.0%、Ti: 0.01~2.00%、S: 0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.03~2.0 μ mのTi皮膜を蒸着し、更に、このTi皮膜の上に厚さ0.1~5.0 μ mのTiN皮膜を蒸着した後、露点-15~-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500~1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【0011】(IV)重量%で、Cr: 9.0~35.0%、Si: 0.1~5.0%、Ti: 0.01~2.00%、S: 0.01%以下を含有するフェライト系ステンレス鋼材の表面に、厚さ0.03~2.0 μ mのTi皮膜を蒸着し、更に、このTi皮膜の上に厚さ0.1~5.0 μ mのTiN皮膜を、Ti皮膜側から表面に向かいTiN皮膜中のN量を漸増させながら蒸着した後、露点-15~-55℃の非酸化性雰囲気の中で、500~1150℃の温度域で0.5min以上保持する熱処理を施すことを特徴とする装飾用乾式Ti系めっきステンレス鋼材の製造方法。

【0012】

【作用】上記のように、鋼中のCr、SiおよびTiの含有量を適正に調整したフェライト系ステンレス鋼材を母材に用い、この表面にTiやTiNを蒸着した後、露点を制御した炉内で熱処理すると、Ti単層のめっきステンレス鋼材の場合には、ステンレス鋼材とTi皮膜の界面でステンレス鋼中に存在するCr、SiおよびTiの拡散が起こり、下層がTi皮膜で上層がTiN皮膜の2層めっきステンレス鋼材の場合には、ステンレス鋼中に存在するCr、SiおよびTiの拡散に加えて下層のTi皮膜中のTiの拡散も起こる。また、TiN単層のステンレス鋼材の場合にはステンレス鋼材とTiN皮膜の界面でステンレス鋼中に存在するCr、SiおよびTiの拡散が起こる。このようにステンレス鋼材と蒸着皮膜の界面でCr、SiおよびTiの拡散が起こり、界面にこれらの拡散層が生成されると密着性が改善されると

ともに異種物質を蒸着したステンレス鋼材にしばしば発生する隙間腐食も抑制される。また、ピンホール部の露出したステンレス鋼材表面にもTi、CrおよびSiが拡散し、これらの元素が濃化した酸化物層が生成されると、その露出した部分の耐食性も改善される。

【0013】以下に、本発明の構成要件とその限定理由を説明する。

【0014】まず、母材のフェライト系ステンレス鋼材における含有成分を上記のように限定する理由を説明する。

【0015】(A) ステンレス鋼材における含有成分
(a) Cr: Crは母材の耐食性を確保する上で重要な成分である。前記したように蒸着したTi皮膜やTiN皮膜にはピンホールが存在するために、母材部は部分的に露出している。この露出した部分の耐食性を確保するためには、母材のフェライト系ステンレス鋼材が十分な耐食性を備えている必要がある。Crの含有量が9.0%未満では蒸着を行わない一般の鋼材においても耐食性の改善効果が発揮されず十分な耐食性が得られない。一方、35.0%を超えてCrを含有すると、鋼材が脆くなり、製造が困難となる。よってその含有量を9.0~35.0%と定めた。

【0016】(b) Si: Siは脱酸作用のほかに、低い露点で熱処理を施したときに母材表面に濃化し、母材の耐食性を向上させる作用をもった成分である。しかし、その含有量が0.1%未満では脱酸作用が十分に得られず、5.0%を超えると鋼材の加工性が著しく劣化するため、その含有量を0.1~5.0%とした。

【0017】(c) Ti: Tiは鋼中のCを安定化し、熱処理時の鋭敏化を防止する作用がある。また、母材中に存在するTiが適切な熱処理を施すことによってステンレス鋼材と蒸着皮膜の界面に拡散し、蒸着皮膜の密着性を改善する効果がある。しかし、その含有量が0.01%未満では所望の効果が得られず、2.00%を超えてもより一層の改善効果がみられないため、その含有量を0.01~2.00%と定めた。

【0018】(d) S: Sは耐食性を劣化させるばかりでなく、熱処理中に母材と蒸着皮膜との間に偏析し、蒸着皮膜の密着性を低下させるため、その含有量は極力低く抑えるのがよい。Sの含有量が0.01%を超えると耐食性および蒸着皮膜の密着性がともに低下するので、その含有量を0.01%以下とした。より望ましいのは0.003%以下に抑えることである。

【0019】母材のフェライト系ステンレス鋼材には、上記成分の他に一般のフェライト系ステンレス鋼材に含まれているC、Mn、Cu、Ni、Mo等の成分を含んでいてもよい。これらの成分が含まれていても蒸着皮膜の密着性に何ら影響を及ぼさない。

【0020】本発明では、上記フェライト系ステンレス鋼材を母材に使用し、この表面にTiやTiNをイオンプレーティング法、真空蒸着法等によって蒸着し、次い

で、露点を制御した炉内で熱処理を行い、蒸着皮膜の密着性を改善して母材ステンレス鋼材の耐食性を高める。前記TiおよびTiNはステンレス鋼材の表面に一方または両方を蒸着してもよい。即ち、Ti単層のめっきステンレス鋼材、TiN単層のめっきステンレス鋼材、下層がTiで上層がTiNの2層めっきステンレス鋼材のいずれにしてもよい。また、2層めっきステンレス鋼材とする場合は、上層のTiN皮膜を下層のTi皮膜側から表面に向かいTiN皮膜中のN量が漸増するように蒸着してもよい。TiN皮膜中のN量を漸増させると、TiN皮膜の内部応力が緩和され、より密着性が向上するとともに、皮膜に割れが生じにくくなるので耐食性が更に改善される。このようなTi皮膜側から表面に向かいN量が漸増するTiN皮膜は、例えば、TiN皮膜の蒸着中に、チャンバ内に導入するN₂ガス量を漸増させ、チャンバ内の窒素分圧を増大させることにより形成することができる。

【0021】なお、TiN皮膜は美しい黄金色をしているので、TiN単層のめっきステンレス鋼材および上層にTiN皮膜を配した2層めっきステンレス鋼材は装飾用に最適である。

【0022】本発明において、これらの蒸着皮膜の厚みおよび熱処理条件を一定の範囲に限定した理由は下記のとおりである。

【0023】(B) 蒸着皮膜の厚み

(a) Ti皮膜

Ti単層めっきステンレス鋼材および下層がTiで上層がTiNの2層めっきステンレス鋼材のいずれの場合も、Ti皮膜の厚みが0.03 μm未満であると均一な蒸着面が得られず、マイクロポアが多数存在することになるので、下限を0.03 μm厚とした。一方、Ti単層めっきステンレス鋼材の場合、15.0 μmを超えると熱処理後の冷却時の熱応力によりTi皮膜に割れが生じやすくなるので、15.0 μm厚を上限とした。2層めっきステンレス鋼材の場合、Ti皮膜は0.03 μm厚以上あればその厚みを厚くするほどTiN皮膜の密着性は向上するが、それにつれてコストも上昇するので、2.0 μmを上限とした。

【0024】(b) TiN皮膜

TiN皮膜はTiN単層めっきステンレス鋼材、下層がTi皮膜で上層がTiN皮膜の2層めっきステンレス鋼材および上層のTiN皮膜を下層のTi皮膜側から表面に向かい皮膜中のN量を漸増させた2層めっきステンレス鋼材のいずれであっても、その厚みが0.1 μmより薄いと均一な蒸着面が得られず、TiN皮膜に色むらが生じやすくなり、5.0 μmを超えると熱処理後の冷却時において、熱応力によりTiN皮膜に割れが生じやすくなるので、その厚みを0.1~5.0 μmとした。

【0025】(C) 熱処理条件

(a) 炉内雰囲気

Ti単層めっきステンレス鋼材の場合は表面のTi皮膜を酸化させることなく、TiN単層めっきステンレス鋼材およ

び上層がTiN皮膜の2層めっきステンレス鋼材の場合は表面のTiN皮膜の黄金色を損なうことなく、蒸着皮膜とステンレス鋼材との界面およびマイクロポア欠陥部にTi、SiおよびCrの拡散を促進させ、密着性とマイクロポア欠陥部の耐食性を改善するためには、炉内雰囲気を低酸素ポテンシャルとする必要があるので、炉内雰囲気を非酸化性雰囲気とした。炉内を非酸化性雰囲気とする場合、アンモニア分解ガス(A_xガス)、H₂-N₂混合ガス、水素ガス、COガス、Arガス等を用いて行ってもよく、炉内を真空引きしてもよい。真空引きして炉内を非酸化性雰囲気とする場合は、 1×10^{-1} torr以上の高真空度とするのがよい。

【0026】(b) 炉内露点：炉内露点はマイクロポア欠陥部の露出したステンレス鋼材の表面に有害な酸化スケールが生成されるのを防止するために極力下げる必要がある。鋼中成分の酸化ポテンシャルを計算し、炉内露点を決定することは容易であるが実炉においては必ずしも計算と一致しないのが実状である。本発明者らは実炉における検討を行い、炉内露点を-15~-55℃としたときにTi単層めっきステンレス鋼材、TiN単層めっきステンレス鋼材および上層がTiN皮膜の2層めっきステンレス鋼材の耐食性が向上することを見いだした。即ち、炉内露点が-15℃より高い場合には、有害な酸化スケールがマイクロポア欠陥部の露出したステンレス鋼材の表面に生成してその部分の耐食性が著しく劣化し、-55℃よりも炉内露点が低い場合には耐食性の改善に効果のある酸化膜が露出したステンレス鋼材の表面に生成しない。

【0027】なお、-38℃より高い露点で熱処理すると、Ti単層めっきステンレス鋼材の場合にはTi皮膜の酸化によるブルーイングが顕著となるから、Ti単層めっきステンレス鋼材の中でも着色が問題となる場合には露点を-38℃以下にして熱処理を行うのが望ましい。

【0028】(c) 処理温度および時間

熱処理の処理温度が500℃より低いと、Ti、CrおよびSiの拡散が非常に遅く、1150℃を超えるとTi皮膜と母材との合金化が問題となる上に、熱処理後の冷却過程で生じる熱応力によるTi皮膜またはTiN皮膜の剥離が顕在化するため、処理温度を500~1150℃とした。一方、Ti、CrおよびSiの拡散量とステンレス鋼材の表面に生成する酸化膜の厚さは処理時間により決まるが、0.5min未満ではTi、CrおよびSiの拡散が十分に得られないため、処理温度を0.5min以上とした。本発明では処理時間の上限は特に限定する必要はない。しかし、1500分を超えて処理しても耐食性および密着性の更なる改善が望めないで、1500分以内に止めるのが好ましい。

【0029】

【実施例1】表1(1)および(2)に示す成分組成のフェライト系ステンレス鋼板(いずれも板厚は0.8mm)を母材に使用し、これらの母材の表面に厚さ1 μmのTi皮膜をイオンプレーティング法で蒸着した後、アンモニア

7

分解ガス雰囲気の中で、表2(1)および(2)に示す炉内露点、処理温度および処理時間で熱処理を施した。

【0030】こうして得られたTi単層めっきステンレス鋼板から試験片を切り出し、耐食性および皮膜の密着性を調べた。これらの評価結果を同じく表2(1)および(2)に示す。

【0031】耐食性は、それぞれのTi単層めっきステンレス鋼板から試験片を5枚ずつ採取し、これらの試験片に対して塩水噴霧試験(10%NaCl水溶液, 35℃, 3ヵ月)を実施し、その後、25倍の拡大鏡を用いて腐食の程

8

度を調べ、表3に示す塩水噴霧試験の評価ランクにより判定した。

【0032】密着性は密着曲げ試験を実施し、曲げ側に同厚の板を5枚挟んで180度折り曲げ、曲げ部を100倍の光学顕微鏡により観察し、蒸着皮膜の表面状態を観察して評価した。表2中、「◎」は皮膜に割れ発生なし、

「○」は皮膜の一部分に割れ発生、「△」は皮膜の全面に割れ発生、「×」は皮膜に割れおよび剥離発生、を意味する。

【0033】

【表1(1)】

10

表 1 (1)

鋼種	母材成分組成 (wt%)										bal: Fe		
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	N	
A	0.015	0.11	0.31	0.028	0.010	0.11	9.11	0.10	—	0.21	0.003	0.007	
B	0.008	0.21	0.33	0.027	0.007	0.15	11.8	0.19	—	0.41	0.003	0.006	
C	0.004	0.25	0.32	0.028	0.004	0.14	16.5	0.17	—	0.80	0.100	0.005	
D	0.008	0.41	0.40	0.028	0.001	0.14	16.4	0.11	—	0.51	0.003	0.007	
E	0.003	0.33	0.31	0.028	0.002	0.11	16.5	0.15	—	0.50	0.004	0.006	
F	0.003	0.50	0.35	0.028	0.002	0.13	16.6	0.16	—	0.55	0.006	0.006	
G	0.003	0.41	0.32	0.028	0.004	0.19	16.5	0.17	—	0.48	0.004	0.01	
H	0.008	0.44	0.31	0.029	0.001	0.18	16.5	0.15	—	0.39	0.005	0.008	
I	0.007	0.30	0.39	0.028	0.003	0.18	16.5	0.19	—	0.80	0.004	0.004	
J	0.002	0.42	0.36	0.028	0.002	0.18	16.5	0.18	—	0.61	0.006	0.009	
K	0.003	0.50	0.37	0.027	0.002	0.18	16.5	0.17	—	0.51	0.003	0.002	
L	0.004	4.11	0.31	0.028	0.001	0.17	19.1	0.18	1.06	0.41	0.002	0.007	
M	0.004	0.23	0.44	0.028	0.001	0.18	19.0	0.17	1.04	0.20	0.003	0.008	
N	0.003	0.51	0.38	0.027	0.001	0.17	19.0	0.19	1.10	1.55	0.004	0.009	
O	0.002	0.44	0.41	0.027	0.001	0.16	22.1	0.18	2.00	0.53	0.004	0.008	

【0034】

【表1 (2)】

表 1 (2)

鋼種	母 材 成 分 組 成 (wt%)										bal : Fe	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	N
P	0.003	0.11	0.35	0.028	0.001	0.18	24.9	0.18	1.01	0.71	0.004	0.006
Q	0.002	0.33	0.30	0.028	0.001	0.17	30.0	0.19	2.04	0.79	0.005	0.007
R	0.004	0.98	0.30	0.028	0.010	0.15	* 4.03	0.10	—	0.41	0.004	0.007
S	0.005	1.21	0.31	0.028	0.007	0.18	* 5.08	0.11	—	0.90	0.002	0.051
T	0.014	*0.04	0.33	0.027	0.009	0.19	12.1	0.18	—	* 4.03	0.007	0.041
U	0.011	0.18	0.32	0.027	0.008	0.20	12.1	0.17	1.06	* 0.004	0.001	0.010
V	0.008	*0.01	0.33	0.025	0.007	0.31	13.4	0.15	—	0.18	0.009	0.008
W	0.009	0.40	0.32	0.027	* 0.50	0.08	16.2	0.04	—	0.55	0.005	0.007
X	0.007	*5.8	0.40	0.028	0.008	0.11	18.1	0.18	—	0.49	0.008	0.005
Y	0.015	0.10	0.39	0.028	* 0.41	0.51	21.8	0.19	—	0.81	0.004	0.081

(注) *印は本発明で規定する範囲外を意味する。

表 2 (1)

No.	鋼種	熱 処 理			密着曲 げ試験	耐食性 試験	備 考
		露 点 (°C)	処 理 温 度 (°C)	保 持 時 間 (min)			
1	A	- 53	1000	50	○	5	本発明例
2	B	- 41	800	150	○	5	本発明例
3	C	- 32	700	500	◎	4	本発明例
4	D	- 40	900	10	◎	4	本発明例
5	E	- 19	750	100	○	4	本発明例
6	F	- 42	900	10	◎	3	本発明例
7	G	- 54	1000	10	○	4	本発明例
8	H	- 35	700	50	◎	4	本発明例
9	I	* - 5	600	100	△	8	比 較 例
10		- 17	600	100	○	5	本発明例
11		- 25	600	100	◎	4	本発明例
12		- 48	600	100	◎	3	本発明例
13		* - 59	600	100	○	6	比 較 例
14	J	- 48	700	* 0.1	△	7	比 較 例
15		- 45	700	10	○	3	本発明例
16		- 46	700	100	◎	3	本発明例
17		- 46	700	1000	◎	3	本発明例
18		- 45	700	2000	◎	3	本発明例
19	K	- 28	1000	50	◎	3	本発明例
20	L	- 35	800	50	○	2	本発明例
21	M	- 19	900	10	○	3	本発明例
22	N	- 19	900	10	◎	2	本発明例
23	O	- 28	500	10	○	5	本発明例
24		- 26	700	10	◎	1	本発明例

(注) *印は本発明で規定する範囲外を意味する。

【0036】

【表2(2)】

表 2 (2)

No	鋼種	熱 処 理			密着曲 げ試験	耐食性 試験	備 考
		露 点 (°C)	処 理 温 度 (°C)	保 持 時 間 (min)			
25	O	- 28	1000	10	◎	1	本発明例
26		- 28	* 1200	10	×	6	比較例
27	P	- 32	800	100	◎	1	本発明例
28	Q	- 29	800	100	◎	1	本発明例
29	*R	- 23	700	50	△	10	比較例
30	*S	- 21	600	50	△	10	比較例
31	*T	- 18	600	50	△	9	比較例
32	*U	- 44	600	50	×	8	比較例
33	*V	- 42	900	500	△	8	比較例
34	*W	- 38	900	500	△	9	比較例
35	*X	- 21	1100	500	△	8	比較例
36	*Y	- 15	1100	500	×	9	比較例
37	A	熱 処 理 な し			△	9	比較例
38	B	"			△	8	比較例
39	C	"			△	8	比較例

(注) *印は本発明で規定する範囲外の鋼を意味する

【0037】

30 【表3】

表 3

ランク	評 価	
1	良 好 ↑ ↓ 不 良	軽度の“しみ”状腐食が認められる
2		
3		
4		“しみ”状腐食とともに点状赤さびが発生
5		
6		
7		赤さび化の傾向が大であり、大型化が目立つ
8		
9		
10	不 良	激しい赤さび発生

【0038】表2から、本発明方法により得られたTi単層めっきステンレス鋼板はいずれも皮膜の密着性に優れているとともに高耐食性を有していることがわかる。これに対して、母材の組成および熱処理条件が本発明で規定する範囲外の比較例および熱処理を施していない比較例のTi単層めっきステンレス鋼板は、皮膜の密着性および耐食性のいずれか一方または両方が劣っている。

【0039】

【実施例2】表1(1)に示す鋼種Dと同じ成分組成のフェライト系ステンレス鋼板(0.8mm厚)を母材に用い、これらの母材の表面にTiN皮膜をイオンプレーティ

ング法で蒸着した。次いで、非酸化性雰囲気中で、炉内露点、処理温度および処理時間を変えて熱処理を行った。

【0040】熱処理後、それぞれのTiN単層めっきステンレス鋼板から試験片を切り出し、実施例1と同様の塩水噴霧試験および密着曲げ試験を実施し、耐食性および蒸着皮膜の密着性を調べた。その結果を表4にTiN皮膜厚および熱処理条件とともに示す。

【0041】

【表4】

30

表 4

No.	鋼種	TiN皮膜厚 (μm)	熱 処 理			密着 曲げ試験	耐食性 試験	備 考
			露点 ($^{\circ}\text{C}$)	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (min)			
40	D	2	- 15	900	10	◎	4	本発明例
41		2	- 30	900	10	◎	4	本発明例
42		2	- 55	900	10	◎	4	本発明例
43		2	- 30	* 450	10	×	8	比較例
44		2	- 30	* 1200	10	×	10	比較例
45		* 10	- 30	900	10	△	10	比較例

(注) *印は本発明で規定する範囲外を意味する。

【0042】表4から、本発明方法で製造したTiN単層めっきステンレス鋼板はいずれも密着性および耐食性に優れているのに対して、TiN皮膜厚または熱処理条件が本発明で規定する範囲から外れている比較例のTiN単層めっきステンレス鋼板は密着性および耐食性がともに劣っていることがわかる。

【0043】

【実施例3】表1(1)に示す鋼種Dと同じ成分組成のフェライト系ステンレス鋼板(0.8mm厚)を母材に用い、これらの母材の表面にTi皮膜と、更に、Ti皮膜の上

にTiN皮膜をそれぞれイオンプレーティング法で蒸着した。次いで、非酸化性雰囲気中で、炉内露点、処理温度および処理時間を変えて熱処理を行った。

【0044】熱処理後、それぞれのTiとTiNの2層めっきステンレス鋼板から試験片を切り出し、実施例1と同様の塩水噴霧試験および密着曲げ試験を実施し、耐食性および蒸着皮膜の密着性を調べた。その結果を表5にTi皮膜厚、TiN皮膜厚および熱処理条件とともに示す。

【0045】

【表5】

表 5

No	鋼種	Ti皮膜厚 (μm)	TiN皮膜厚 (μm)	熱 処 理			密着 げ試験	耐食性 試験	備 考
				露点 ($^{\circ}\text{C}$)	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (min)			
46	D	1	2	-20	700	10	◎	4	本発明例
47		1	2	-40	700	10	◎	2	本発明例
48		1	2	-55	700	10	◎	3	本発明例
49		1	2	* -5	700	10	△	9	比較例
50		1	2	* -60	700	10	△	8	比較例
51		1	2	-40	* 450	10	△	8	比較例
52		1	2	-40	500	* 0.3	△	7	比較例

(注) *印は本発明で規定する範囲外を意味する。

【0046】表5から、本発明方法で製造したTiとTiNの2層めっきステンレス鋼板はいずれも密着性および耐食性に優れていることがわかる。これに対して、熱処理条件が本発明で規定する範囲から外れている比較例は密着性および耐食性が悪い。

【0047】

【実施例4】表1(1)に示す鋼種Dと同じ成分組成のフェライト系ステンレス鋼板(0.8mm厚)を母材に用

い、これらの母材の表面にTi皮膜をイオンプレーティング法で蒸着し、更に、この上に、チャンパー内に導入する N_2 ガス量を漸増させ、チャンパー内の窒素分圧を増大させてTi皮膜側から上方に向かい皮膜中のN量が漸増したTiN皮膜を蒸着した。次いで、TiN皮膜を蒸着した後のステンレス鋼板を所定の大きさに切断し、これらの試料をアンモニア分解ガス雰囲気の中で、炉内露点、処理温度および処理時間を変えて熱処理を行った。

【0048】こうして得られたTiN皮膜中のN濃度を漸増させたTiとTiNの2層めっきステンレス鋼板から試験片を切り出し、実施例1と同様の塩水噴霧試験および密着曲げ試験を実施し、耐食性および蒸着皮膜の密着性を調べた。これらの評価結果を表6にTi皮膜厚、TiN皮膜*

*厚および熱処理条件とともに示す。また、図1に二次イオン質量分析(SIMS)で母材表層部からTiN皮膜表面までのTi、NおよびFe濃度を分析した結果を示す。

【0049】

【表6】

表 6

鋼種	Ti皮膜厚 (μm)	TiN皮膜厚 (μm)	熱 処 理			密着 曲げ試験	耐食性 試験	備 考
			露点 ($^{\circ}\text{C}$)	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (min)			
53	0.5	2	-15	700	10	◎	3	本発明例
54	0.5	2	-30	700	10	◎	2	本発明例
55	0.5	2	-55	700	10	◎	3	本発明例
56	0.5	2	* -10	700	10	△	7	比較例
57	0.5	2	-30	* 450	10	△	8	比較例
58	0.5	2	-30	* 1200	10	△	10	比較例

(注)*印は本発明で規定する範囲外を意味する。

【0050】表6から、本発明方法で得られた2層めっきステンレス鋼板は、いずれも密着性および耐食性に優れていることがわかる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明方法によれば蒸着皮膜の密着性に優れた高耐食性の乾式Ti系めっき

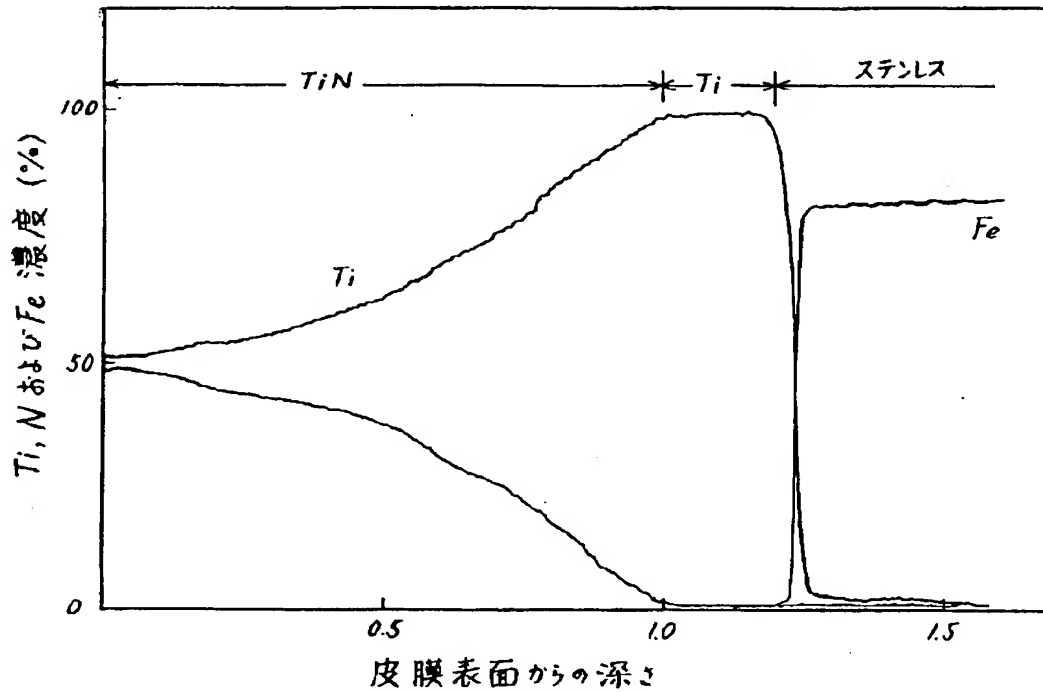
ステンレス鋼材を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法で製造しためっきステンレス鋼材の

母材表層部からTiN皮膜表面までのTi、NおよびFe濃度をSIMSで分析した結果を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 2 2 C 38/34

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所